Open pored blown glass granulate

Publication number: DE19734791

Publication date:

1999-02-18

Inventor:

GUESEWELL GRIT (DE); KAPS CHRISTIAN PROF DR (DE); SCHOEPS WOLFGANG DR (DE)

Applicant:

HERMSDORFER INST FUER TECH KER (DE)

Classification:

- international:

C03C1/00; C03C3/087; C03C11/00; C03C1/00; C03C3/076; C03C11/00; (IPC1-7): C03C11/00; C03B19/08

- european:

C03C1/00B; C03C3/087; C03C11/00B; C03C11/00F

Application number: DE19971034791 19970811 **Priority number(s):** DE19971034791 19970811

Report a data error here

Abstract of DE19734791

Open pored blown glass granulate has a grain size of 0.5-8 mm and an open porosity of 20-85%, and comprises a granulated blown-sintered mixture of low melting and high melting glass components. Production of the granulate is also claimed comprising forming a mixture of glass powders made of two recycling glasses of different chemical composition and blown temperature, a binder and a blowing agent, granulating the mixture and heat treating the granulate above the blown temperature of the glass powder acting as pore former, preferably 650-900 deg C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

07629 Hermsdorf, DE

Anmelder:

Offenlegungsschrift

® DE 19734791 A 1

Aktenzeichen:

Offenlegungstag: 18. 2.99 (51) Int. Cl. 6: C 03 C 11/00 C 03 B 19/08

197 34 791.6 11. 8.97 Anmeldetag:

(72) Erfinder:

Güsewell, Grit, 99427 Weimar, DE; Kaps, Christian, Prof.Dr., 07749 Jena, DE; Schöps, Wolfgang, Dr., 07629 Hermsdorf, DE

Entgegenhaltungen:

DE 44 13 907 A1 43 39 176 A1 DE 40 38 637 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

- Offenporiges Blähglasgranulat und Verfahren zu seiner Herstellung
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technologisch einfaches und geringen Fertigungsaufwand erforderndes Verfahren zur Herstellung von offenporigem Blähglasgranulat zu schaffen, welches auch, jedoch nicht ausschließlich unter Einsatz von Recyclinggläsern sowie ohne Blähmittelzusatz durchführbar ist.

Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V.,

Diese Aufgabe wird bei der Herstellung eines offenporigen Blähglasgranulates mit einer Korngröße von 0,5...8 mm und einer offenen Porosität von 20...85%, dadurch gelöst, daß es aus einer granulierten und einer Blähsinterung unterworfenen Mischung einer niedrig schmelzenden und einer höher schmelzenden Glaskomponente besteht.

Die Erfindung ist vor allem dort anwendbar, wo, wie beispielsweise in der Biotechnologie oder als Katalysatorträger, unbedingt offene Poren erforderlich sind. Darüber hinaus ist sie in allen Anwendungsfällen von Blähglas, wie zur Herstellung isolierender Baustoffe, anwendbar.

55

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein offenporiges Blähglasgranulat sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Mit der Eigenschaft "offenporig" wird ein hoher Volumenanteil an offener Porosität umschrieben, der besonders wichtig ist, wenn das Blähglasgranulat als Trägermaterial (d. h. im Anwendungsfall an der Reaktion möglichst unbeteiligter Träger beispielsweise für Katalysatoren oder in der Biotechnologie aktive Stoffe oder Mikroorganismen) Verwendung finden soll. 10 Allerdings schließt diese Offenporigkeit weitere Anwendungen, wie beispielsweise zur Herstellung leichter und zugleich gut wärmeisolierender Baustoffe, in keiner Weise aus. Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht auch in der Verwertung von Altglas und anderen silikatischen Sekun- 15 därrohstoffen, ohne daß die Erfindung auf Verwendungsmöglichkeiten für dieser Rohstoffe beschränkt ist.

Es sind vielfältige Verfahren zur Herstellung von Blähglasgranulaten bekannt. Die Herstellungsverfahren speziell für die oben definierten offenporigen Granulate (wobei auch 20 Verfahren einbezogen werden, die sich nicht ausdrücklich auf Granulate beziehen, diese aber auch nicht ausschließen) lassen sich in mehrere Gruppen einteilen.

Die erste, auch allgemein für Blähglasgranulate ohne die Anforderung der Offenporigkeit angewandte Gruppe von 25 Verfahren betrifft solche mit dem Zusatz organischer Stoffe oder von Kohlenstoff zu einem Glaspulver. Beim Sintern dieses Gemisches verbrennen die Zusätze, wodurch eine Porenstruktur mit relativ großen Poren von etwa 100 µm an aufwärts entsteht (Glastechnische Berichte 62 (1989) Nr. 2, 30 S. 65), die nicht für alle Anwendungsfälle geeignet ist. Weiterhin ist es nachteilig, daß etwaige zurückbleibende Reste von Kohlenstoff bei bestimmten Anwendungen des Blähglasgranulates, insbesondere bei dessen Einsatz in der chemischen Verfahrenstechnik, als Verunreinigungen bei den 35 ablaufenden Reaktion in Erscheinung treten können.

Eine andere Gruppe von Verfahren betrifft solche, bei denen in einem Glas Diskontinuitäten erzeugt werden, die zur Erzeugung der dann naturgemäß offenen Poren selektiv entfernt werden. Dies kann durch Entmischungsreaktionen ei- 40 nes zunächst homogenen Glases und Auslaugung bestimmter dabei entstandener Phasen erfolgen (SCHOTT information 53/90, S. 4-7). Dadurch lassen sich mit hohem technischen Aufwand extrem feine Poren im Nanometer-Bereich mit sehr schmaler Porengrößenverteilung herstellen. Es 45 wird eingeschätzt, daß dieser hohe Aufwand nicht für alle Anwendungsfälle erforderlich ist.

Gleichfalls extrem teuer, jedoch mit dem Ergebnis einer in relativ weiten Grenzen steuerbaren Porengröße der offenen Porosität, ist ein Verfahren, bei welchem Glaspulver mit 50 einer leicht löslichen Substanz, die aber einen Schmelzpunkt über der Sintertemperatur des Glases aufweisen muß, gemischt und gesintert wird. Zum Schluß wird die Substanz, vorzugsweise handelt es sich um Alkali- oder Erdalkalisalze, mittels Wasser herausgelöst (DE 33 05 854 C1).

Ein weiteres bekanntes Verfahren besteht darin, Kügelchen eines wachsartigen Stoffes als Porenbildner mit Glaspulver und siliziumorganischen Verbindungen (als Plastifikator und Bindemittel) zu vermischen (DE 195 31 801 A1). Hier sind zusätzliche Arbeitsgänge und zusätzliche Ferti- 60 gungskapazitäten erforderlich, indem ein Vorhärten bei Raumtemperatur bis 150°C erfolgen muß, bevor das Wachs ausgeschmolzen werden kann. Erst danach erfolgt die Aushärtung beispielsweise bei 600°C, also deutlich über der Vorhärtetemperatur.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technologisch einfaches und geringen Fertigungsaufwand erforderndes Verfahren zur Herstellung von offenporigem Blähglasgranulat zu schaffen, welches auch, jedoch nicht ausschließlich unter Einsatz von Recyclinggläsern sowie ohne Blähmittelzusatz durchführbar ist.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen 5 beschriebene Erfindung gelöst.

Die erfindungswesentlichen Gläser mit unterschiedlicher Blähtemperatur sind, wie die Ausführungsbeispiele zeigen werden, als Recyclinggläser insbesondere bei sortenreiner Aufbereitung von Produktionsabfällen der Glasindustrie verfügbar.

Die Erfindung wird nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei sich die Prozentangaben als Masse% stets auf die dem Granulator zugeführte Gesamtmasse beziehen. Die Glaspulver haben jeweils eine Korngröße $d_{50} = 20 \mu m$:

Beispiel 1

Herstellung eines offenporigen Blähglasgranulates mit geringer Porengröße .

Zunächst werden 52,15% Glaspulver aus Behälterglas als hoch schmelzende Komponente und 22,35% Glaspulver aus Bildröhrenglas als niedrig schmelzende Komponente 30 min lang gemischt. Unter Zusatz einer Binder-Schlempe aus 15% Wasserglaslösung, 10% Wasser und 0,5% Polysaccharid als Blähmittel wird die Glaspulvermischung in einem Granulator zu einer Korngröße von 0,8 . . . 4 mm granuliert. In einem Drehrohrofen erfolgt oberhalb der Blähtemperatur der niedrig schmelzenden Komponente bei 760°C über 25 Minuten das Aufschäumen. Das fertige Blähglasgranulat besitzt eine offene Porosität von 80% bei einem mittleren Porendurchmesser von 150 nm.

Beispiel 2

Herstellung eines Blähglasgranulates mit großer offener Porosität und Porengrößen im µm-Bereich

22,48% Glaspulver aus Behälterglas als niedrig schmelzende Komponente und 52,47% hoch schmelzende Mineralfasern werden 30 Minuten lang gemischt. Unter Zusatz einer Binder-Schlempe aus 15% Wasserglaslösung, 10% Wasser und 0,05% Calciumcarbonat als Blähmittel wird die Glaspulvermischung in einem Granulator zu einer Korngröße von 0,8 . . . 4 mm granuliert. In einem Drehrohrofen erfolgt oberhalb der Blähtemperatur der niedrig schmelzenden Komponente bei 980°C über 20 Minuten das Aufschäumen. Das fertige Blähglasgranulat besitzt eine offene Porosität von 77% bei einem mittleren Porendurchmesser von 40 μm.

Beispiel 3

Herstellung eines offenporigen Blähglasgranulates ohne Blähmittelzusatz

37,5% hoch alkalihaltige Glasfasern als niedrig schmelzende Komponente und 37,5% Schleifabfall optischer Gläser als hoch schmelzende Komponente werden 30 Minuten lang gemischt. Unter Zusatz einer Binder-Schlempe aus 15% Wasserglaslösung und 10% Wasser wird die Glaspulvermischung in einem Granulator zu einer Korngröße von 0,8... 4 mm granuliert. In einem Drehrohrofen erfolgt oberhalb der Blähtemperatur der niedrig schmelzenden 65 Komponente bei 760°C über 20 Minuten das Aufschäumen. Das fertige Blähglasgranulat besitzt eine offene Porosität von 81% bei einem mittleren Porendurchmesser von 22 μm.

Patentansprüche

1. Offenporiges Blähglasgranulat mit einer Korngröße von 0,5... 8 mm und einer offenen Porosität von 20... 85%, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer granulierten und einer Blähsinterung unterworfenen Mischung einer niedrig schmelzenden und einer höher schmelzenden Glaskomponente besteht.

2. Offenporiges Blähglasgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrig schmelzende 10 Glaskomponente aus einem Glas, Altglas und/oder einem glasbildenden Abfallstoff hergestellt ist und folgende chemische Zusammensetzung aufweist:

SiO_2	58 66 Masse%	15
Na_2O	8 20 Masse%	
K_2O	1 8 Masse%	
CaO	210 Masse%	
Al_2O_3	0,5 3 Masse%	
MgO	0,5 4 Masse%	20
SrO	bis 10 Masse%	
BaO	bis 9 Masse%	
B_2O_3	bis 15 Masse%	
P_2O_5	bis 15 Masse%	•
Fe_2O_3	bis 0,5 Masse%	25
ZrO_2	bis 1,5 Masse%	

und die hoch schmelzende Glaskomponente aus einem Glas, Altglas, glasbildendem Abfallstoff und/oder einem glasbildenden Mineralstoff hergestellt ist und folgende chemische Zusammensetzung aufweist:

SiO_2	45 75 Masse%	
Na ₂ O	2 8 Masse%	
K ₂ O	1 8 Masse%	35
CaO	2 10 Masse%	
Al_2O_3	1 13 Masse%	
MgO	0,5 17 Masse%	
B_2O_3	bis 15 Masse%	
Fe_2O_3	bis 0,5 Masse%	40
ZrO_2	bis 1,5 Masse%	_
ZnO	bis 4 Masse%	•
TiO ₂	bis 1 Masse%	

- 3. Offenporiges Blähglasgranulat nach Anspruch 1 45 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus silikatischen, borosilikatischen und/oder phosphorsilikatischen Recyclinggläser und/oder -fasern hergestellt ist.
 4. Verfahren zur Herstellung eines offenporigen Blähglasgranulates nach einem der bisherigen Ansprüche, 50
- dadurch gekennzeichnet, daß

 ein Gemisch von Glaspulvern aus mindestens
 zwei Recyclinggläsern verschiedener chemischer
 Zusammensetzung und Blähtemperatur, einem
 Bindemittel und einem Blähmittel hergestellt,
 - das Gemisch granuliert, und
 - das Granulat oberhalb der Blähtemperatur des als Porenbildner wirkenden Glaspulvers, vorzugsweise im Temperaturbereich von 650... 900°C einer Wärmebehandlung unterzogen wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Blähtemperaturen der Glaspulver um 50... 200 K unterscheiden, so daß Glaspulver mit der niedrigeren Blähtemperatur als Porenbildner wirkt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekenn- 65 zeichnet, daß die Korngröße der Glaspulver weniger als 40 µm beträgt und über die Korngröße des als Porenbildner wirkenden Glaspulvers die Porengröße des

Blähglasgranulates eingestellt wird.

- 7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß außer einem Blähmittel keine weiteren Hilfsstoffe zur Bildung offener Poren eingesetzt werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Einsatz organisch belasteter Abfallstoffe die Blähwirkung der darin enthaltenen temporären Zusätze, wie beispielsweise Schlichte oder Kühlschmiermittel ausgenutzt und kein weiteres Blähmittel zugesetzt wird.